

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-516349
(P2001-516349A)

(43) 公表日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|-----------------------------------|------|---------------|-------------------------|
| C 0 7 C 45/46 | | C 0 7 C 45/46 | |
| C 0 7 B 41/06 | | C 0 7 B 41/06 | B |
| 45/04 | | 45/04 | |
| C 0 7 C 49/84 | | C 0 7 C 49/84 | C |
| 315/00 | | 315/00 | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 58 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平10-539302
(86) (22) 出願日 平成10年3月11日 (1998.3.11)
(85) 翻訳文提出日 平成11年9月3日 (1999.9.3)
(86) 国際出願番号 P C T / F R 9 8 / 0 0 4 9 7
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 0 3 3 9
(87) 国際公開日 平成10年9月17日 (1998.9.17)
(31) 優先権主張番号 9 7 / 0 2 9 1 7
(32) 優先日 平成9年3月12日 (1997.3.12)
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 ロディア・シミ
フランス国、エフ-92408・クールブボ
ワ・セデクス、ケ・ポール・ドメール、25
(72) 発明者 デミユール、ジャン-ロジエ
フランス国、エフ-69360・サン・サンフ
オリアン・ドゾン、コミユネ、ラ・ジョン
キエールールート・ドウ・テルネ (番地な
し)
(72) 発明者 デュバツク、ジャツク
フランス国、エフ-31320・ベシユピユス
ク、シユマン・ドユ・トー、2
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族化合物をアシル化またはスルホン化する方法

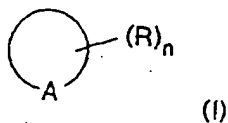
(57) 【要約】

本発明は、芳香族化合物をアシル化またはスルホン化する方法に関する。本発明は特に、活性または不活性芳香族化合物をアシル化またはスルホン化する方法に関し、芳香族ケトンまたはスルホンの製造に有用である。本発明の方法は、フリーデル・クラフツ触媒の存在において、少なくとも1種類の芳香族化合物をアシル化剤またはスルホン化剤と反応させることを含んで成る方法であり、アシル化反応またはスルホン化反応が、液相において、マイクロ波照射下に行われることを特徴とする方法である。

【特許請求の範囲】

1. 芳香族化合物をアシル化またはスルホニル化する方法であって、該方法が、フリーデル・クラフツ触媒の存在において、少なくとも1種類の芳香族化合物と、アシル化剤またはスルホニル化剤とを反応させることを含んで成り、アシル化またはスルホニル化反応がマイクロ波照射下に液相において行われることを特徴とする方法。

2. 芳香族化合物が、一般式 (I) :



[式中:]

Aは、単環式または多環式、芳香族炭素環または複素環系の全てまたは一部を形成する環の残基を表し、該環状残基が、水素原子または1個またはそれ以上の同じかまたは異なる置換基を表す基Rを有することができ;

nは、環上の置換基の数を表す。]

で示されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 任意に置換されていてもよい残基Aが、

1) 単環式または多環式、芳香族炭素環式化合物の残基;

2) 単環式または多環式、芳香族複素環式化合物の残基;

3) 前記1) および/または2) に記載される環の鎖によって構成される化合物の残基であって、該環が、

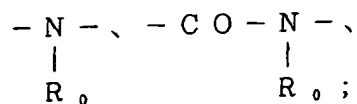
・ 原子価結合;

・ 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキレン基またはアルキリデン基、好ましくはメチレン基またはイソプロピリデン基;

・ 下記の基の1つ:

-O-, -CO-, -COO-, -OCOO-,

-S-, -SO-, -SO₂-,



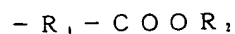
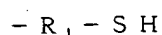
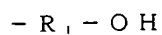
[式中、 R_0 は、水素原子、あるいは1から4個の炭素原子を有するアルキル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基を表す。]

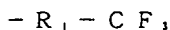
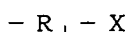
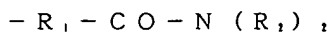
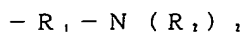
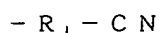
によって相互に結合している化合物の残基；

を表す一般式(I)によって芳香族化合物が示されることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

4. 1個またはそれ以上の基が、

- ・ 水素原子；
- ・ 1から6個の炭素原子、好ましくは1から4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル；
- ・ 2から6個の炭素原子、好ましくは2から4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルケニル基、例えば、ビニル、アリル；
- ・ 1から6個の炭素原子、好ましくは1から4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルコキシ基またはチオエーテル基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ基、アルケニルオキシ基、好ましくはアリールオキシ基またはフェノキシ基；
- ・ シクロヘキシル、フェニル、またはベンジル基；
- ・ 2から6個の炭素原子を有するアシル基；
- ・ 下記式で示される基：





[式中、 R_1 は、原子価結合、または、1から6個の炭素原子を有する二価の直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和炭化水素基、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、イソプロピリデンを表し；基 R_2 は、同じかまたは異なり、水素原子、または1から6個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を表し； X は、ハロゲン原子、好ましくは、塩素、臭素またはフッ素原子を表す。]

の1つを表す一般式(I)によって、芳香族化合物が示されることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

5. n が、2またはそれ以上であり；

2個の基 R 、および芳香環の2個の連続する原子が、2から

4個の炭素原子を有するアルキレン、アルケニレンまたはアルケニリデン基によって相互に結合して、1個またはそれ以上の炭素原子が他のヘテロ原子、好ましくは酸素または硫黄によって置換されていてもよい5から7個の炭素原子を有する飽和、不飽和または芳香族複素環を形成している；

一般式(I)によって、芳香族化合物が示されることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

6. 1個またはそれ以上の基 R が、下記の基：

- ・ 水素原子；
- ・ OH基；
- ・ 1から6個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基；
- ・ 2から6個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルケニル基；
- ・ 1から6個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルコキシ基；
- ・ -CHO基；

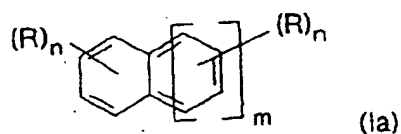
- ・ 2 から 6 個の炭素原子を有するアシル基；
- ・ $-COOR_1$ 基 [R_1 は前記のものと同意義である。]
- ・ $-NO_2$ 基
- ・ $-NH_2$ 基
- ・ ハロゲン、好ましくは、フッ素、塩素、臭素原子；
- ・ $-CF_3$ 基

の 1 つを表し；

n が、0、1、2 または 3 の整数である；

一般式 (I) によって、芳香族化合物が示されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

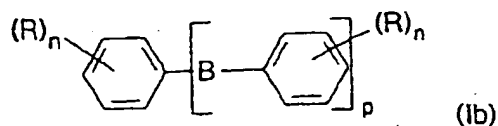
7. 一般式 (I) で示される芳香族化合物が、式 (Ia)：



[式中、 m は、0、1 または 2 の整数を表し、記号 R および n は、同じかまたは異なり、前記のものと同意義である。]

で示されるオルト縮合系を互いに形成することができる環を有する、単環式または多環式、芳香族炭素環式化合物であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

8. 一般式 (I) で示される芳香族化合物が、式 (Ib)：



[式中、 R および n は、同じかまたは異なり、前記のものと同意義であり、 p は

0、1、2、または 3 の整数であり、

B は、

- ・原子価結合；
- ・1～4個の炭素原子を有するアルキレン基またはアルキリデン基、好ましくはメチレン基またはイソプロピリデン基；
- ・下記の基の1つ：

—O—、—CO—、—COO—、—OCO—、

—S—、—SO—、—SO₂—、

$$\begin{array}{ccc} \text{—N—} & \text{—CO—N—} \\ | & | \\ \text{R}_0 & \text{R}_0 ; \end{array}$$

[式中、R₀は、水素原子、あるいは1～4個の炭素原子を有するアルキル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基を表す。]
を表す。]

で示される2個またはそれ以上の単環式芳香族炭素環の鎖から構成される化合物であることを特徴とする請求項1から6のい

ずれか一項に記載の方法。

9. Rが、水素原子、ヒドロキシル基、チオール基、—CHO基、NO₂基、—NH₂基、1から6個の炭素原子、好ましくは1から4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基またはアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を表し；

Bが、原子価結合、1から4個の炭素原子を有するアルキレン基またはアルキリデン基、あるいは酸素原子を表し；

mが、0または1であり；

nが、0、1または2であり；

pが、0または1である；

式(Ia)または(Ib)によって、芳香族化合物が示されることを特徴とする請求項7または8に記載の方法。

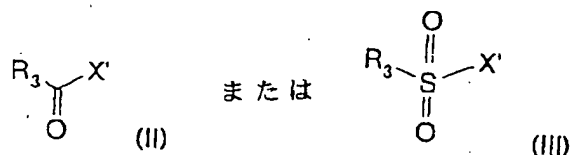
10. Rが、水素原子、ヒドロキシル基、メチル基、メトキシ基、またはハロゲン原子を表す一般式(I)によって、芳香族化合物が示されることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

11. 芳香族化合物が、ベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ヨードベンゼン、フェノール、フルオロフェノール、アニソール、ペラトロール、

1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレンであることを特徴とする請求項1および2に記載の方法。

12. アシル化剤が、カルボン酸ならびにそれらの誘導体、ハロゲン化物および無水物から選択され、スルホニル化剤が、スルホニルもしくはアミノスルホニルハロゲン化物または無水物から選択されることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

13. アシル化剤またはスルホニル化剤が、下記式：



〔式(II)または(III)において：

— R₃は、

・ 1から24個の炭素原子を有する、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖脂肪族基；4から12個の炭素原子を有する、飽和、不飽和または芳香族、単環式または多環式、脂環式基；環状置換基を有する、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖脂肪族基；を表し；

— X'は、

・ ハロゲン原子、好ましくは塩素原子または臭素原子を表し；

式(II)において、

・ X'は—O—C(=O)—R₄基〔式中、R₄はR₃と同じかまたは異なり、R₃と同意義である。〕を表し；

式(III)において、

・ X'は—O—S(=O)₂—R₄基〔式中、R₄はR₃と同じかまたは異なり、R₃と

同意義である。]を表し；

R_1 は、

・ R_1-O -アルコキシ基 [式中、 R_1 は R_2 と同意義である。]；

・ $(R_1)(R_2)-N$ -アミノ基 [式中、 R_1 は R_2 と同じかまたは異なり、 R_2 と同意義である。]

を表す。]

で示されることを特徴とする請求項12に記載の方法。

14. アシル化剤が、式(I I) [式中、 X' は塩素原子を表し、 R_3 は1から12個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を表し；炭化水素鎖がヘテロ原子または官能基によって任意に中断されていてもよく、または任意に置換基を有し；

R_3 は任意に置換されているフェニル基を表し；あるいは、 X' は $-O-CO-$ R_4 基 [R_3 および R_4 は同じであり、1から4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。]を表す。]で示され、スルホン化剤が、式(I I I) [式中、 X' は、塩素原子または $-O-SO_2-R_4$ 基 [式中、 R_4 は、1から4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。]を表し、 R_3 は、フェニル基またはナフチル基または R_5-O- または $(R_5)(R_6)-N-$ 基 [式中、 R_5 、 R_6 および R_7 は、1から4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を表す。]を表す。]

で示されることを特徴とする請求項13に記載の方法。

15. アシル化剤が、

- 塩化アセチル、
- 臭化アセチル、
- 塩化モノクロロアセチル、
- 塩化ジクロロアセチル、
- 塩化プロパノイル、
- 塩化イソブタノイル、
- 塩化ピバロイル、
- 塩化ステアロイル、

- 塩化クロトニル、
- 塩化ベンゾイル、
- 塩化クロロベンゾイル、
- 塩化p-ニトロベンゾイル、
- 塩化o-ニトロベンゾイル、
- 塩化メトキシベンゾイル、
- 塩化ナフトイル、
- 無水酢酸、
- 無水イソ酪酸、
- 無水トリフルオロ酢酸、
- 無水安息香酸、

から選択され；

スルホン化剤が、

- 塩化ベンゼンスルホン、
- 塩化p-クロロベンゼンスルホン、
- 塩化フルオロベンゼンスルホン、
- 塩化ニトロベンゼンスルホン、
- 塩化メトキシベンゼンスルホン、
- 塩化トシル、
- 塩化ジメチルスルファモイル、
- 塩化メトキシスルホン、
- 無水ベンゼンスルホン酸、
- 無水p-トルエンスルホン酸

から選択されることを特徴とする請求項13および14に記載の方法。

16. 触媒がルイス酸であることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

17. 触媒が、元素の周期表の(IIIIa)、(IVa)、(VIIII)、(IIb)、(IIIIb)、(IVb)、(Vb)および(VIb)族の金属または

メタロイド元素の、有機塩、好ましくは酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩であることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

18. 触媒が、元素の周期表の(IVa)、(VIII)、(IIb)、(IIIb)、(IVb)、(Vb)および(VIb)族の金属またはメタロイド元素の、無機塩、好ましくは塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、酸化物および類似生成物であることを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

19. 元素の塩が、

- 周期表の(IIIa)族、好ましくは、スカンジウム、イットリウム、およびランタニド；

- (IVa)族、好ましくは、チタニウム、ジルコニウム；

- (VIII)族、好ましくは鉄；

- (IIb)族、好ましくは亜鉛；

- (IIIb)族、好ましくは、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム；

- (IVb)族、好ましくは錫；

- (Vb)族、好ましくはビスマス；

- (VIb)族、好ましくはテルル；

から選択されることを特徴とする請求項17または18に記載の方法。

20. 触媒が、金属ハロゲン化物、好ましくは、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化第二錫、三フッ化硼素から選択されることを特徴とする請求項18に記載の方法。

21. ハロゲン源と合体させた金属またはメタロイド化合物を使用することによって、触媒が系中で生成されることを特徴とする請求項20に記載の方法。

22. 前記元素が、金属の形態で酸化物の形態で、水酸化物の形態で無機塩、好ましくは硝酸塩、硫酸塩、オキシ硫酸塩、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、珪酸塩、炭酸塩、蔞酸塩の形態で、有機塩、好ましくはアセチルアセトン酸塩の

形態で、アルコラート、より好ましくは、メチラートまたはエチラートの形態で、カルボン酸塩、より好ましくは酢酸塩の形態で、導入されることを特徴とする請求項18に記載の方法。

23. ハロゲン源が、分子形態のハロゲン；無機または有機酸、特に脂肪族カルボン酸のハロゲン化物；ハロゲン化形態を形成することができる無機または有機金属あるいはメタロイドの塩であることを特徴とする請求項20に記載の方法。

24. ハロゲン源が、塩素、臭素；塩酸、臭化水素酸；塩化アセチル；塩化珪素 SiCl_4 、ハロゲンシラン、例えば、 Me_3SiCl 、 Me_2SiCl_2 、 MeSiCl_3 、 PhMe_2SiCl 、塩化磷 PCl_3 、塩化硫黄 SCl_2 ；であることを特徴とする請求項20に記載の方法。

25. 触媒が、トリフルオロメタンスルホン酸希土類塩および／またはビスマス塩であることを特徴とする請求項16または17に記載の方法。

26. 触媒が、ランタニド、イットリウム、スカンジウムおよびそれらの混合物、好ましくは、ランタン、ルテチウム、および／またはスカンジウムから選択される希土類のトリフルオロメタンスルホン酸塩であることを特徴とする請求項25に記載の方法。

27. 触媒がブレンステッド酸であることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

28. 触媒が、硫酸、フッ化水素酸、塩酸、燐酸、およびポリ燐酸、スルホン酸、特に、トリフルオロメタンスルホン酸、ペルフルオロスルホン酸、トリフルオロスルホン酸から選択されることを特徴とする請求項27に記載の方法。

29. 触媒が支持形態であることを特徴とする請求項16から28のいずれか一項に記載の方法。

30. 支持物質が、金属の酸化物、例えば、アルミニウム、シリコンおよび／またはジルコニウムの酸化物、クレイ、特に、カオリン、タルクまたはモンモリロナイトから選択されるか、あるいは、硝酸、アセチレンブラックまたは樹脂による公知の処理によって任意に活性化された木炭から選択されることを特徴とする請求項29に記載の方法。

31. 支持物質が、どのような形態であってもよく、好ましくは、粉末、ビーズ、顆粒、押出物の形態であることを特徴とする請求項29または30に記載の方法。

32. 触媒が、塩化ジルコニウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化第二錫、塩化ビスマス、三フッ化硼素；酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化ガリウム；セリウムトリフレート、イッテルビウムトリフレート、スカンジウムトリフレート、錫トリフレート、ビスマストリフレートであることを特徴とする請求項16から31のいずれか一項に記載の方法。

33. 反応溶媒が、試薬の1つ、または非プロトン性、無極性有機溶媒であることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

34. 有機溶媒が、ハロゲン化または非ハロゲン化、脂肪族または芳香族炭化水素から選択されることを特徴とする請求項33に記載の方法。

35. 芳香族化合物のモル数とアシル化剤のモル数との比が0.1から10、好ましくは1.0から4.0であることを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

36. 使用される触媒の量が、触媒のモル数とアシル化剤のモル数との比が1.0未満、好ましくは0.001から0.8、より好ましくは0.02から0.2になるような量であることを特徴とする請求項16から32のいずれか一項に記載の方法。

37. 適用されるマイクロ波電力が、少なくとも10W、好ましくは少なくとも30Wであることを特徴とする請求項1から36のいずれか一項に記載の方法。

38. 適用されるマイクロ波電力が、多くても300Wであることを特徴とする請求項1から36のいずれか一項に記載の方法。

39. 適用されるマイクロ波電力が、揮発性分子に関して30から100Wであることを特徴とする請求項37または38に記載の方法。

40. 反応媒体の表面の温度が、60℃から350℃、好ましくは100℃から200℃であるのが好都合であることを特徴とする請求項1から39のいずれか

一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

芳香族化合物をアシル化またはスルホン化する方法

本発明は、芳香族化合物をアシル化またはスルホン化する方法に関する。

より詳しくは、本発明は、活性または不活性芳香族化合物をアシル化またはスルホン化する方法に関する。

本発明は、不活性芳香族化合物のアシル化またはスルホン化が必要な場合に、特に重要である。

本発明は、芳香族ケトンまたはスルホンの製造に適用される。

本発明の以後の説明において、「芳香族化合物」は、文献において、特に Jerry MARCH, Advanced Organic Chemistry, 第4版, John Wiley and Sons, 1992年, 第40頁以下において定義されているような、芳香族性の通常概念を意味すると理解すべきものとする。

「不活性芳香族化合物」は、例えばベンゼンのような置換基を有さない芳香族化合物、または、電子吸引基のような芳香核を不活性化する1個またはそれ以上の置換基を有する芳香族化合物

として定義される。

「活性芳香族化合物」は、電子供与基のような芳香核を活性化する1個またはそれ以上の置換基を有する芳香族化合物を意味する。

電子吸引基および電子供与基の概念は、文献に定義されている。特に、Jerry MARCH-Advanced Organic Chemistry, 第4版, John Wiley and Sons, 1992年, 第9章, 第273頁～第292頁以下を参照することができる。

芳香族ケトンを製造する従来の方法は、フリーデル・クラフツ (Friedel-Crafts) 型のアシル化反応によって芳香族化合物とアシル化剤とを反応させることを含んで成る。

従って、下記のような触媒の存在下に、上記反応を行うことが既知である: FeCl₃, Fe, ZnCl₂, I₂, [D. E. PEARSON, C. A. BUEH

LER, Synthesis, 1972年, 第533頁] ; 金属トリフルオロメタンスルホネート [A. KAWADAら, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 第1157頁~第1158頁 (1993年) およびSynlett 第545頁~546頁 (1994年)] ;

ハロゲン化ビスマスまたは前駆物質 [EP-A-698593] 。

記載されている反応は、アニソールのような活性芳香族化合物に限られており、殆んどの場合非常に長い反応時間を要する。

ベンゼンまたはハロゲンベンゼンのような不活性芳香族物質の場合に、これらの触媒は満足できるものではない。

しかし、 FeCl_3 は、ベンゼンのベンゾイル化を行うことに関して記載されているが (FR-A-2534905およびFR-A-2534906)、実験条件が限定的である。この反応は、8%の FeCl_3 の存在においてオートクレーブ中で行われ、収率は、 145° で2時間の加熱後に56%であるに過ぎない。

D. E. PEARSONら (前記文献) は、単純な熱効果による触媒の不存在における芳香族化合物のアシル化の、いくつかの例外的な結果を記載しているが、特に不活性芳香族化合物の場合に、反応時間が非常に長く、収率が低いままである。

これらの文献は、先行文献に記載されている多くの触媒と同様に、容易に実施できる条件下での、活性および不活性芳香族物質のアシル化の問題に全般に関係していない。

本発明は、この目標を達成し、前記の欠点を防止することができる方法を提供する。

本発明の目的である芳香族化合物のアシル化またはスルホニル化の方法が見い出され、該方法は、フリーデル・クラフツ触媒の存在において、芳香族化合物をアシル化剤またはスルホニル化剤と反応させることを含んで成る方法であり、アシル化反応またはスルホニル化反応が、液相において、マイクロ波照射下に行わ

れることを特徴とする。

本発明の方法によると、芳香族ケトンまたは芳香族スルホンの製造が、既知の条件と比較して非常に向上した条件において、マイクロ波照射下に、フリーデル・クラフツ反応によって行われる。

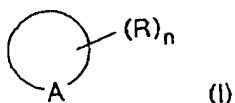
活性、不活性 (non-activated) または奪活性 (deactivated) 芳香族化合物のアシル化またはスルホニル化を、開放反応器において行うことができる。

反応時間が非常に短く、同じ触媒の存在下の単純な熱効果による反応時間と比較して顕著に短く、収率がより高い場合が多い。

必要とされる電力 (数キロワットではなく 60 ~ 300 ワット)、および非常に短い反応時間の両方において、電気抵抗炉の使用と比較して、かなり減少した電気エネルギー消費も注目

に値する。

より詳しくは、本発明は、一般式 (I) :



[式中 :

A は、単環式または多環式、芳香族炭素環または複素環系の全てまたは一部を形成する環の残基を表し、該環状残基は、水素原子または 1 個またはそれ以上の同じかまたは異なる置換基を表す基 R を有することができ、n は、環上の置換基の数を表す。]

で示される芳香族化合物をアシル化またはスルホニル化する方法に関する。

本発明は、特に、A が、少なくとも下記の環、

- ・単環式または多環式、芳香族炭素環、
- ・ヘテロ原子 O、N、および S の少なくとも 1 つを有する、

単環式または多環式、芳香族複素環、

の少なくとも 1 つを表す環上に、少なくとも 4 個の原子を有するのが好ましい任

意に置換された環式化合物の残基である式

(I) の芳香族化合物に適用される。

本発明の範囲を限定するものではないが、任意に置換された残基 A は、

1. 単環式または多環式、芳香族炭素環式化合物の残基；

「多環式炭素環式化合物」は、

・相互にオルトまたはオルトおよびペリ縮合系を形成する少なくとも2つの芳香族炭素環によって構成される化合物；

・一方のみが芳香族であり、相互にオルトまたはオルトおよびペリ縮合系を形成する少なくとも2つの炭素環によって構成される化合物；

を意味すると理解すべきものとする；

2. 単環式または多環式、芳香族複素環式化合物の残基；

「多環式複素環式化合物」は、

・環上に少なくとも1個のヘテロ原子を有する少なくとも2つの複素環によって構成される化合物であって、2つの環の少なくとも1つが芳香族であり、2つの環が互いにオルトまたはオルトおよびペリ縮合系を形成する化合物；

・少なくとも1つの炭化水素環および少なくとも1つの複素環によって構成される化合物であって、該環の少なくとも1つ

が芳香族であり、該環が互いにオルトまたはオルトおよびペリ縮合系を形成する化合物；

3. 前記1および/または2において定義される環の鎖によって構成される化合物の残基であって、該環が、

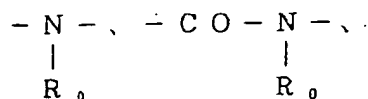
・原子価結合；

・1～4個の炭素原子を有するアルキレン基またはアルキリデン基、好ましくはメチレン基またはイソプロピリデン基による結合；

・下記の基：

—O—、—CO—、—COO—、—OCO—、

—S—、—SO—、—SO₂—、



の1つによる結合；

によって相互に結合している化合物の残基；

を表すと言うことができる。

これらの式において、 R_0 は、水素原子、あるいは1～4個の炭素原子を有するアルキル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基を表す。

特に、任意に置換されている残基Aは、

－ 芳香族、炭素環式、単環式化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、イソプチルベンゼン、アニソール、チオアニソール、フェネトールまたはベラトロール、グアヤコール、グエトール、モノーおよびジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ヨードベンゼンの残基；

－ 芳香族、縮合、多環式化合物、例えば、ナフタレン、2-メトキシナフタレン、3-メトキシナフタレンの残基；

－ 芳香族、炭素環式、非縮合、多環式化合物、例えば、フェノキシベンゼンの残基；

－ 部分芳香族、炭素環式、縮合、多環式化合物、例えば、テトラヒドロナフタレン、1, 2-メチレンジオキシベンゼンの残基；

－ 部分芳香族、炭素環式、非縮合、多環式化合物、例えば、シクロヘキシルベンゼンの残基；

－ 芳香族、複素環式、単環式化合物、例えば、ピリジン、フラン、チオフェンの残基；

－ 部分複素環式、芳香族、縮合、多環式化合物、例えば、キノリン、インドールまたはベンゾフランの残基；

－ 部分複素環式、芳香族、非縮合、多環式化合物、例えば、フェニルピリジン、ナフチルピリジンの残基；

－ 部分複素環式、部分芳香族、縮合、多環式化合物、例えば、テトラヒドロキノリンの残基；

－ 部分複素環式、部分芳香族、非縮合、多環式化合物、例えば、シクロヘキシルピリジンの残基；

を表す。

本発明の方法において、Aがベンゼンまたはナフタレン核を表す式(I)の芳香族化合物を使用するのが好ましい。

式(I)の芳香族化合物は、1個またはそれ以上の置換基を有することができる。

環上に存在する置換基の数は、環の炭素縮合、および環上の不飽和の存在または不存在に依存する。

環が有することができる置換基の最大の数は、当業者によって容易に決めることができる。

本明細書において、「数個の」という語は、芳香核上の4個未満の置換基を意味するものであると一般に理解すべきものとする。置換基の例を下記に示すが、それらの例は限定的ではない。前記のように、置換基は芳香核を活性化してもよいし、し

なくてもよい。

残基Aは、式(I)において記号Rで示される1個またはそれ以上の置換基を任意に有することができ、記号Rの好ましい意味は、下記のように定義される：

－ 1個またはそれ以上の基Rが、下記の基の1つを表す：

・ 水素原子；

・ 1～6個の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル；

・ 2～6個の炭素原子、好ましくは2～4個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルケニル基、例えば、ビニル、アリル；

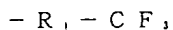
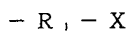
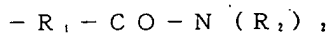
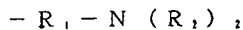
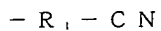
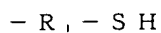
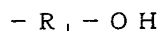
・ 1～6個の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有する直鎖または分

岐鎖アルコキシ基またはチオエーテル基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ基、アルケニルオキシ基、好ましくはアリールオキシ基またはフェノキシ基；

・シクロヘキシル、フェニル、またはベンジル基；

・2～6個の炭素原子を有するアシル基；

・下記式で示される基：



[式中、 R_1 は、原子価結合、または、1～6個の炭素原子を有する二価の直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和二価炭化水素基、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、イソプロピリデンを表し；基 R_2 は、同じかまたは異なり、水素原子、または1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を表し； X は、ハロゲン原子、好ましくは、塩素、臭素またはフッ素原子を表す。]

n が2またはそれ以上である場合に、2個の基 R および芳香

環の2個の連続原子が、2～4個の炭素原子を有するアルキレン、アルケニレン、またはアルケニリデン基によって互いに結合して、5～7個の炭素原子を有する飽和、不飽和または芳香族複素環を形成することができる。1個またはそれ以上の炭素原子を、他のヘテロ原子、好ましくは酸素または硫黄によって置換する

ことができる。従って、基 R は、メチレンジオキシ基またはエチレンジオキシ基、あるいはメチレンチオ基またはエチレンチオ基を表すことができる。

本発明は、特に、

— 1 個またはそれ以上の基 R が、下記の基：

- ・ 水素原子；
- ・ OH 基；
- ・ 1～6 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基；
- ・ 2～6 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルケニル基；
- ・ 1～6 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルコキシ基；
- ・ -CHO 基；

- ・ 2～6 個の炭素原子を有するアシル基；
- ・ R_1 が前記のものと同意義である $-COOR_1$ 基；
- ・ $-NO_2$ 基；
- ・ $-NH_2$ 基；
- ・ ハロゲン、好ましくは、フッ素、塩素、臭素原子
- ・ $-CF_3$ 基

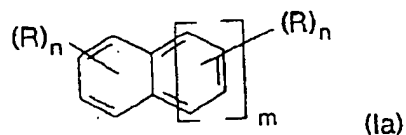
の 1 つを表し；

— n が、0、1、2、または 3 の整数である；

式 (I) で示される芳香族化合物に適用される。

式 (I) の化合物のうち、下記式で示される化合物が特に使用される：

— 式 (Ia)：

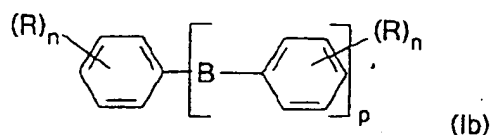


[式中、 m は 0、1、または 2 の整数を表し、記号 R および n は、同じかまたは異なり、前記のものと同意義である。]

で示される、互いにオルト縮合系を形成することができる環を

有する単環式または多環式、芳香族炭素環式化合物；

－ 式 (I b) ；



[式中、記号 R および n は、同じかまたは異なり、前記のものと同意義であり、

p は 0、1、2、または 3 の整数であり、B は、

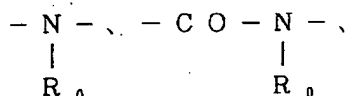
－ 原子価結合；

－ 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキレンまたはアルキリデン基、好ましくはメチレン基またはイソプロピリデン基；

－ 下記の基：

－ O －、－ C O －、－ C O O －、－ O C O O －、

－ S －、－ S O －、－ S O₂ －、



[式中、R₀は、水素原子、あるいは、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基を表す。]

の 1 つを表す。]

で示される、2 個またはそれ以上の単環式芳香族炭素環によって構成される化合物。

使用するものが好ましい式 (I) の化合物は、

－ R が、水素原子、ヒドロキシル基、チオール基、－ C H O 基、－ N O₂ 基、－ N H₂ 基、1 ～ 6 個の炭素原子、好ましくは 1 ～ 4 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキルまたはアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を表し；

－ B が、原子価結合、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基またはアルキリデン基、あるいは酸素原子を表し；

- m が、0 または 1 であり；
- n が、0、1、または 2 であり；
- p が、0 または 1 である；

式 (I a) および (I b) で示される化合物である。

より好ましくは、R が水素原子、ヒドロキシル基、メチル基、メトキシ基、またはハロゲン原子を表す式 (I) の化合物が選択される。

式 (I) で示される化合物を例示するために、特に下記の化合物を挙げることを
ができる：

- ハロゲン化または非ハロゲン化芳香族化合物、例えば、

ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、クロロフルオロベンゼン、クロロトルエン、フルオロトルエン、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、プロモフルオロベンゼン、プロモクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、トリフルオロメトキシベンゼン、トリクロロメチルベンゼン、トリクロロメトキシベンゼン、トリフルオロメチルチオベンゼン；

- アミノ化またはニトロ化芳香族化合物、例えば、アニリンおよびニトロベンゼン；

- フェノール化合物、例えば、フェノール、o-クレゾール、グアヤコール、フルオロフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール；

- モノエーテル、例えば、アニソール、エトキシベンゼン (フェネトール)、ブトキシベンゼン、イソブトキシベンゼン、2-クロロアニソール、3-クロロアニソール、2-プロモアニソール、3-プロモアニソール、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、2-エチルアニソール、3-エチルアニソール、2-イソプロピルアニソール、3-イソプロピルアニ

ソール、2-プロピルアニソール、3-プロピルアニソール、2-アリルアニソール、2-ブチルアニソール、3-ブチルアニソール、2-t-ブチルアニソール、3-t-ブチルアニソール、2-ベンジルアニソール、2-シクロヘキシル

アニソール、1-ブロモ-2-エトキシベンゼン、1-ブロモ-3-エトキシベンゼン、1-クロロ-2-エトキシベンゼン、1-クロロ-3-エトキシベンゼン、1-エトキシ-2-エチルベンゼン、1-エトキシ-3-エチルベンゼン、2,3-ジメチルアニソール、2,5-ジメチルアニソール、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン；

— ジエーテル、例えばベラトロール、1,3-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシベンゼン、1,3-ジエトキシベンゼン、1,2-ジプロポキシベンゼン、1,3-ジプロポキシベンゼン、1,2-メチレンジオキシベンゼン、1,2-エチレンジオキシベンゼン、

— トリエーテル、例えば、1,2,3-トリメトキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシベンゼン、1,3,5-トリエトキシベンゼン、

— チオエーテル、例えば、チオアニソール、o-チオクレ

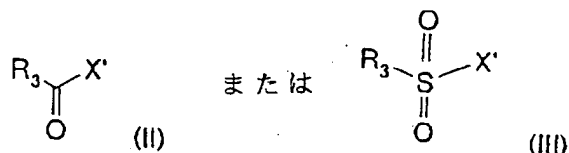
ゾール、m-チオクレゾール、p-チオクレゾール、2-チオエチルナフタレン、S-フェニルチオアセテート、3-(メチルメルカプト)アニリン、フェニルチオプロピオネート。

本発明の方法が適用される特に重要な化合物は、ベンゼン、トルエン、モノ-およびジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ヨードベンゼン、フェノール、フルオロフェノール、アニソール、ベラトロール、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレンである。

アシル化剤に関しては、カルボン酸およびそれらの誘導体、ハロゲン化物または無水物、好ましくは無水物が使用される。

スルホン化剤に関しては、スルホン-またはアミノスルホン-ハロゲン化物または無水物が特に使用される。

アシル化剤またはスルホン化剤は、特に下記式で示される：



[式(I I)または(I I I)において:]

— R_1 は、

- ・ 1 ~ 24 個の炭素原子を有する、飽和または不飽和、直鎖

または分岐鎖脂肪族基；4 ~ 12 個の炭素原子を有する、飽和、不飽和または芳香族、単環式または多環式、脂環式基；環状置換基を有する、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖脂肪族基；を表し；

— X' は、

- ・ ハロゲン原子、好ましくは塩素原子または臭素原子を表し；

式(I I)において、

- ・ X' は $-O-CO-R_1$ 基 [式中、 R_1 は R_1 と同じかまたは異なり、 R_1 と同意義である。] を表し；

式(I I I)において、

- ・ X' は $-O-SO_2-R_1$ 基 [式中、 R_1 は R_1 と同じかまたは異なり、 R_1 と同意義である。] を表し；

R_2 は、

- ・ R_2-O アルコキシ基 [式中、 R_2 は R_2 と同意義である。]；
 - ・ $(R_2)(R_2)-N$ アミノ基 [式中、 R_2 は R_2 と同じかまたは異なり、 R_2 と同意義である。]
- を表す。]

環状置換基は、好ましくは、飽和、不飽和または芳香族、好ましくは脂環式または芳香族、特に環に6個の炭素原子を有する脂環式またはベンゼンの、炭素環を意味するものであると理解される。

特に、 R_1 は 1 ~ 12 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を表し；炭化水素鎖がヘテロ原子（例えば、酸素）、官能基（例えば、 $-CO-$ ）によって任意に中断されていてもよく、および／または置換基（例えば、ハロゲンまたは CF_3 基）を有していてもよい。

R_1 は好ましくは、炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基、例えば、メチル、

エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチルを表す。

基 R_1 が、任意に置換されていてもよいフェニル基を表すのも好ましい。アシル化剤自体のアシル化が促進されないように、この基が芳香族化合物より更に不活性化される必要がある。

置換基の特定の例は、下記のことを特に挙げることができる：

・ 1～6 個の炭素原子、好ましくは 1～4 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、例えば、メチル、エチル、

プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル；

・ 1～6 個の炭素原子、好ましくは 1～4 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ基；

・ ヒドロキシル基；

・ ハロゲン原子、好ましくはフッ素、塩素または臭素。

好ましいアシル化剤は、式 (I I) 中、 X' が塩素原子を表し、 R_1 がメチル基またはエチル基を表す式 (I I) のアシル化剤である。

アシル化剤が酸無水物である場合に、好ましい化合物は、式中、 R_1 および R_2 が同じであり、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表す、式 (I I) で示される化合物である。

スルホン化剤に関しては、式 (I I I) 中、 X' が塩素原子または $-O-SO_2-R_3$ 基 [式中、 R_3 は 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表す。] を表し、 R_1 がフェニル基またはナフチル基あるいは R_1-O 基または $(R_1)(R_2)-N$ 基 [式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、1～4 個の炭素原子を有する

直鎖または分岐鎖アルキル基を表す。] を表す式 (I I I) で示されるスルホン化剤が好ましい。

式 (I I) で示されるアシル化剤の例として、特に下記のことを挙げることができる：

- 塩化アセチル、
- 臭化アセチル、
- 塩化モノクロロアセチル、
- 塩化ジクロロアセチル、
- 塩化プロパノイル、
- 塩化イソブタノイル、
- 塩化ピバロイル、
- 塩化ステアロイル、
- 塩化クロトニル、
- 塩化ベンゾイル、
- 塩化クロロベンゾイル、
- 塩化p-ニトロベンゾイル、
- 塩化o-ニトロベンゾイル、
- 塩化メトキシベンゾイル、
- 塩化ナフトイル、
- 無水酢酸、
- 無水イソ酢酸、
- 無水トリフルオロ酢酸、
- 無水安息香酸。

一般式 (I I) で示されるスルホニル化剤として、特に下記のを例示する

ことができる：

- 塩化ベンゼンスルホニル、
- 塩化p-クロロベンゼンスルホニル、
- 塩化フルオロベンゼンスルホニル、
- 塩化ニトロベンゼンスルホニル、
- 塩化メトキシベンゼンスルホニル、
- 塩化トシル、
- 塩化ジメチルスルファモイル、

- 塩化メトキシスルホンル、
- 無水ベンゼンスルホン酸、
- 無水p-トルエンスルホン酸。

本発明の方法によれば、芳香族化合物のアシル化またはスルホン化反応が、触媒の存在において、マイクロ波照射下に行われる。

本発明の必須の特徴は、マイクロ波の作用下の、基質とアシル化剤またはスルホン化剤との反応である。

反応混合物をマイクロ波の作用に曝露することによって、熱に相当する程度に混合物を活性化することができる。このような活性化が、反応動力学において顕著な向上を生じることが見いだされた。

反応時間は適用される電力によって異なり、特に30秒～1時間であり、とりわけ1分～3.0分である。

マイクロ波への曝露の間の、混合物の温度を規定することは困難である。しかし、反応混合物の表面の温度は60℃～350℃であるのが好都合であり、好ましくは100℃～150℃である。

反応混合物のマイクロ波への曝露は、少なくとも10W、好ましくは30W～300Wのエネルギーにおいて、混合物が照射されるような曝露であるのが好ましい。

照射される分子の1つが揮発性である場合は、入射エネルギーが30W～100Wであるのが好ましい。

使用できるマイクロ波周波数は、約100MHz～約10GHzであり、約300MHz～3GHzが好ましい。

使用できるマイクロ波の波長は、一般に空気中で10cm～1mである。

マイクロ波への曝露は、連続、不連続または逐次的に、例えば15秒～1分間のシーケンスで行うことができる。

本発明の方法に使用される触媒は、フリーデル・クラフツ型の触媒である。

本発明に好適な触媒の第一の種類は、ルイス酸である。

有機塩の例として特に、元素の周期表の (I I I a)、(I V a)、(V I I I)、(I I b)、(I I I b)、(I V b)、(V b) および (V I b) 族の金属またはメタロイド元素の、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩を挙げることができる。

無機塩に関しては、元素周期表の (I V a)、(V I I I)、(I I b)、(I I I b)、(I V b)、(V b) および (V I b) 族の金属またはメタロイド元素の、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、酸化物および類似生成物を挙げることもできる。

これに関連して、Bulletin de la Societe Chimique de France, no. 1 (1966) の、元素の周期表を参照することができる。

本発明の方法に使用される塩は、特に、周期表の (I I I a) 族の元素、好ましくは、スカンジウム、イットリウム、およびランタニド；(I V a) 族の元素、好ましくは、チタニウム、ジルコニウム；(V I I I) 族の元素、好ましくは鉄；(I I b) 族の元素、好ましくは亜鉛；(I I I I b) 族の元素、好ましくは、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム；(I V b) 族の元素、好ましくは錫；(V b) 族の元素、好ましくはビスマス；(V I b) 族の元素、好ましくはテルル；の塩である。

無機塩の例は、金属ハロゲン化物、好ましくは、塩化ジルコニウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化第二錫、塩化ビスマス、三フッ化硼素；酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化ガリウム；を挙げることができる。

ハロゲン化物を系中で生成することができ、従って、ハロゲン源と化合し得る限り、前記元素のいずれの化合物でも使用することができる。

従って、金属、またはどのような形態の金属でも使用することができる。それらは、金属または酸化物の形態において、あるいは塩水の形態において、単純または複 (s i m p l e o r

d o u b l e) の無機または有機塩として導入することができる。

前記のように、前記元素は、金属の形態において、あるいは酸化物または水酸化物の形態において、導入することができる。無機塩、好ましくは、硝酸塩、硫酸塩、オキシ硫酸塩、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、珪酸塩、炭酸塩、蔞酸塩、あるいは、有機塩、好ましくはアセチルアセトン酸塩；アルコラート、より好ましくは、メチラートまたはエチラート；カルボン酸塩、より好ましくは酢酸塩を使用することができる。

ハロゲン源に関しては、金属またはメタロイドハロゲン化物を系中で生成するハロゲンイオンを導入できるどのような化合物でも使用できる。

ハロゲン源として、分子形態のハロゲン；無機または有機酸、特に脂肪族カルボン酸のハロゲン化物；ハロゲン化形態を生成することができる無機または有機金属あるいはメタロイドの塩；を使用することができる。

特定の例として、特に、塩素、臭素；塩酸、臭化水素酸；塩化アセチル；塩化珪素 SiCl_4 、ハロゲンシラン、例えば、 Me_3SiCl 、 Me_2SiCl_2 、 MeSiCl_3 、 PhMe_3 、

SiCl_4 、塩化磷 PCl_3 、塩化硫黄 SCl_2 ；を挙げることができる。

有機塩に関しては、稀土類および／またはビスマスと、一般に「トリフリックアシッド (triflic acid)」と呼ばれるトリフルオロメタンスルホン酸との塩を使用するのが好ましい。

「稀土類」は、原子番号 57 ~ 71 を有するランタニド、およびイットリウム、ならびにスカンジウムを意味すると理解すべきものとする。

触媒として使用される稀土類のトリフレート (triflate) に関しては、これは特に、ランタニド、イットリウム、スカンジウムおよびそれらの混合物、好ましくは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムおよびそれらの混合物のようなランタニド、から選択される稀土類のトリフレートである。

下記の稀土類が、本発明の方法に特に使用される：ランタン、イッテルビウム

、ルテチウムおよびそれらの混合物。

稀土類のトリフレートは、文献、特にUS-A-3615169に記載されている既知の生成物である。それらは一般に、稀土類酸化物とトリフルオロメタンスルホン酸との反応によって得られる。

特許出願PCT/FR96/01488に記載されている、ビスマスとトリフリックアシッドとの塩も、本発明の方法に使用することができる。

本発明に適している他の種類の触媒は、ブレーンステッド酸であり、特に、硫酸、フッ化水素酸、塩酸、リン酸、およびポリリン酸、スルホン酸、特に、トリフルオロメタンスルホン酸、ペルフルオロスルホン酸、トリフルオロスルホン酸を挙げることができる。

前記の塊状触媒 (bulk catalyst) を、本発明の方法に使用することができる。

他の使用変法によると、支持形態の (in supported form) 触媒を使用することができる。この目的のために、支持物質 (support) が、金属の酸化物、例えば、アルミニウム、シリコンおよび／またはジルコニウムの酸化物、クレー、特に、カオリン、タルクまたはモントモリロナイトから、

あるいは、硝酸、アセチレンブラックまたは樹脂による公知の処理によって任意に活性化された木炭から、選択することができる。

支持物質はどのような形態であってもよく、例えば、粉末、ビーズ、顆粒、押出物であってもよい。

本明細書において、「触媒」は、当業者に既知の技術によって製造される塊状触媒および支持触媒の両方を意味する。

触媒中の活性相の含有量は、触媒重量の5～100%である。

本発明の方法によれば、芳香族化合物とアシル化またはスルホン化剤との反応が、液相において、有機溶媒の存在または不存在において行われ、試薬の1つを反応溶媒として使用することもできる。

本発明の方法の好ましい変法は、有機溶媒中で反応を行うことを含んで成る。

いくつかの条件によって、溶媒の選択が制限される。

溶媒は、マイクロ波を吸収しないように選択される。

溶媒は、本発明の条件下に不活性であり、反応温度より高い沸点を有していなければならない。

溶媒が無水であるのが望ましい。

低極性の非プロトン性有機溶媒を使用するのが好ましい。

本発明に好適な溶媒の例として、特に、ハロゲン化または非ハロゲン化、脂肪族または芳香族炭化水素が挙げられる。

脂肪族炭化水素の例として特に、パラフィン、特に、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカンまたはシクロヘキサン、および芳香族炭化水素の例として特に、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、アルキルベンゼンの混合物から成る石油留分、特に

S o l v e s s o[®]型の石油留分、が挙げられる。

脂肪族または芳香族ハロゲン化炭化水素の例として、特に、過塩素化炭化水素、例えば、特に、テトラクロロメタン、テトラクロロエチレン、ヘキサクロロエタン；部分塩素化炭化水素、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン、1，1，1-トリクロロエタン、1，1，2，2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、トリクロロエチレン、1-クロロブタン、1，2-ジクロロブタン；モノクロロベンゼン、1，2-ジクロロベンゼン、1，3-ジクロロベンゼン、1，4-ジクロロベンゼン、1，2，4-トリクロロベンゼン、または種々のクロロベンゼンの混合物；プロモホルム、プロモ

エタン、または1，2-ジプロモエタン；モノプロモベンゼン、またはモノプロモベンゼンと1つまたはそれ以上のジプロモベンゼンとの混合物；1-プロモナフタレン；を挙げることができる。

有機溶媒の混合物を使用することもできる。

少なくとも150℃の沸点を有する、すなわちハロゲン化または非ハロゲン化重炭化水素を使用するのが好ましい。

好ましい溶媒は、*o*-および*m*-ジクロロベンゼンである。

本発明の第一段階において、芳香族化合物のアシル化またはスルホニル化が行われる。次の段階において、得られる反応マス (r e a c t i o n m a s s) の加水分解が行われる。

基質が反応溶媒として作用し得るので、芳香族化合物のモル数とアシル化剤またはスルホニル化剤のモル数との比は変化し得る。従って、その比は、0.1 ~ 1.0、好ましくは1.0 ~ 4.0である。

使用される触媒の量は、触媒のモル数とアシル化剤またはスルホニル化剤のモル数との比が、1.0未満、好ましくは0.001 ~ 0.8、より好ましくは0.02 ~ 0.2になるような量にされる。

使用される有機溶媒の量は一般に、有機溶媒のモル数と芳香族化合物のモル数との比が、好ましくは0 ~ 100、より好ましくは0 ~ 50になるように選択される。

アシル化またはスルホニル化反応が行われる温度は、マイクロ波照射の電力に依存する。

一般に、反応は大気圧下に行われるが、それより低いまたは高い圧力が適している場合もある。

実際の観点からすれば、試薬の使用に関して制限はない。それらはどのようなオーダーにおいても導入することができる。

試薬が接触してから、反応混合物がマイクロ波場に曝露される。

マイクロ波は、それ自体既知のどのような手段によっても、反応混合物に適用することができる。

マイクロ波の適用のためのデバイスは、反応媒体を含有するキャビティ (反応器) の形態であるのが好都合である。マイクロ波照射下に高い散逸効果 (d i s s i p a t i n g e f f e c t) を有し、エネルギーを反応媒体に伝達する内部要素を、反応器内に配置することもできる。

デバイスの形状は、反応混合物中のエネルギーの散逸特性と

の関係において規定するのが好ましい。

単一波形式 (single wave mode) が、エネルギーの散逸の良好な制御のために励起されるのが好ましい。従って、簡単な (大抵は円筒形) 形状がマイクロ波の単一波形式伝達に好適な、連続法のためにデザインされた反応器が好ましい。これらの連続反応器は、反応混合物を再使用して機能することができる。

特に、放射スロット波ガイド (radiating slot wave guide) と平行に配置される管状反応器の形態において、適用することができる。

しかし、不連続法のための「回分」型の反応器を使用して、反応媒体を単一波形式マイクロ波に曝露することもできる。反応器を回転させることによって、および/または、ガラスブレード攪拌器と反対方向に混合物を攪拌することによって、反応混合物の熱均一性を確実にすることが好ましい。

マイクロ波への曝露を、従来の加熱法と組み合わせることもできる。

照射後、本発明の方法の次の段階において、加水分解処理が得られる反応マスにおいて行われる。

使用される水の量は広範囲に変化し得る。水のモル数と芳香族化合物のモル数との比は、10～100、好ましくは20～30にわたることができる。

この目的のために、この操作の好ましい実施態様は、0℃～100℃、好ましくは15℃～30℃の温度にされた水の基剤に反応マスを添加することを含んで成る。

本発明の1つの変法は、5～20重量%の濃度の塩基性溶液、一般に、ソーダ、炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムで、水を置き換えることを含んで成る。

触媒は、好ましくは濾過によって分離される。乾燥後、触媒を再使用することができる。

反応の終了時に、目的とする生成物、即ち、芳香族ケトンまたはスルホンが、有機相において得られる。

水性相および有機相を分離する。

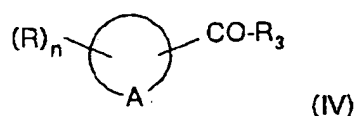
有機相を水で1回または数回、好ましくは2回、洗浄する。

水性相および有機相を分離する。

次に、既知の方法によって、蒸留または再結晶によって有機溶媒を除去することによって、有機相から芳香族ケトンまたは芳香族スルホンを集める。

本発明の他の変法は、有機ケトンおよび触媒を含有する有機相を蒸留することによって、有機ケトンを直接的に集めることを含んで成る。

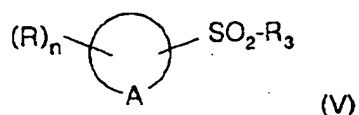
本発明の方法によれば、式 (IV) :



[式中、A、R、R₃およびnは前記のものと同意義である。]

で示される芳香族ケトンが得られる。

本発明の方法によれば、式 (V) :



[式中、A、R、R₃およびnは前記のものと同意義である]

で示される芳香族スルホンが得られる。

下記実施例は、本発明を例示するものであり、制限するものではない。

実施例において、記載されている収率は、下記の式によって得られる：

$$\text{収率} = \frac{\text{生成される芳香族ケトンのモル数}}{\text{少量反応物のモル数}} \%$$

「少量反応物」(minority reactant)は、導入されるそれぞれの相対量に依存して、芳香族基質、あるいはアシル化剤またはスルホン化剤のどちらかを意味すると理解すべきものとする。

実施例

実施例において、Prolabo社によって販売されている

Synthewave[®]402-230V炉において、2.45

GHzの周波数における単一形式マイクロ波照射(TE₁₀)下に、反応が行われる。

使用されるフラスコは、Prolabo社によって販売されている、石英または珪硼酸ガラス製のフラスコである。

炉は、フラスコを回転させるためのシステム、および凝縮される生成物の沸点に依存して、冷却剤または低温において液体を含有する冷却フィンガー、ならびに乾燥管(例えば、塩化カルシウム)を有する。

反応は大気圧下に行われる。

反応混合物を、連続的または不連続的に、所定電力において

マイクロ波照射下に加熱する。本明細書および表に記載される電力は、マグネトロンによって供給され、Synthewave電力計によって示される入射電力(incident power)である。同じ組の実施例に関する比較例が、同じ量の反応物を使用して行われた。反応媒体の単位容量について、吸収される放射線の電力を、各組の実施例に関して求めた。

反応マスを冷却した後、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液で処理する。

有機相を、好適な溶媒(例えば、エチルエーテル)で抽出し、水性相から分離し、硫酸ナトリウムで乾燥する。

溶媒の蒸発後、反応生成物を、気相クロマトグラフィー GC/マススペクトロメトリー MS(Hewlett-Packard GC5890-MS5989)、および核磁気共鳴 NMR(Bruker AC80およびAM300)によって分析する。

シリカゲルカラム上でのクロマトグラフィーによって、精製を行う。

マイクロ波照射下の温度変化を表示することができる装置に組み込まれ、記録計につながれた赤外高温計によって、実施例

に記載されている温度が求められる。

従って、測定される温度は表面温度である。

照射の終了後に直ぐに熱電対で測定される反応混合物の中心の温度は、反応混合物が攪拌される限りは、表面温度に近い。そうしなければ、中心の温度は、赤外温度計によって表示される温度より10℃～30℃高い。

実施例 1 ～ 11

冷却剤およびCaCl₂管を有するフラスコに、下記のことを装填する：

- 4.32 g (40ミリモル) アニソール、
- 1.40 g (10ミリモル) 塩化ベンゾイル、
- 塩化ベンゾイルに対して10モル%の、下記表 I にその種類が記載される

触媒。

反応混合物を、マイクロ波照射下に300Wの電力で加熱する。

反応の終了時に、反応混合物の温度を、熱電対で測定し、下記表に示す。

冷却後、反応マスを水酸化ナトリウムの10%溶液で加水分解する。有機相をエーテルで抽出し、水性相から分離し、硫酸

ナトリウムで乾燥する。

溶媒を蒸発させ、生成物をGC、GC/MSおよびNMRで分析する。

メトキシベンゾフェノンの収率を、内部規準 (internal reference) (ドデカン) に関して表し、少量反応物 (PhCOCl) との関係において示す。

表 I

| 実施例番号 | 触媒の種類 | 反応の終了時の温度(℃) | 収率 (%) | 異性体 (%) バラ/オルト |
|-------|--------------------------------------|--------------|--------|-------------------|
| 1 | FeCl ₃ | 160 | 86 | 94/6 |
| 2 | AlCl ₃ | 157 | 85 | 93/7 |
| 3 | GaCl ₃ | 167 | 87 | 94/6 |
| 4 | BiCl ₃ | 157 | 70 | 92/8 |
| 5 | ZrCl ₄ | 153 | 77 | 95/5 |
| 6 | InCl ₃ | 168 | 76 | 94/6 |
| 7 | ZnCl ₂ | 142 | 66 | 93/7 |
| 8 | SnCl ₄ ·2H ₂ O | 147 | 43 | 93/7 |
| 9 | Fe ₂ O ₃ | 164 | 78 | 93/7 |
| 10 | Fe ₃ O ₄ | 162 | 89 | 93/7 |
| 11 | Ga ₂ O ₃ | 164 | 88 | 94/6 |

実施例 12 ~ 16

実施例 1 ~ 11 を繰り返すが、但し、フラスコに下記のものを装填する：

- 4.32 g (40 ミリモル) アニソール
- 1.40 g (10 ミリモル) 塩化ベンゾイル、
- 塩化ベンゾイルに対して 2 モル % の、下記表 II にその種類が記載される

触媒。

表 II

| 実施例番号 | 触媒の種類 | 反応の終了時の温度(℃) | 収率 (%) | 異性体 (%) バラ/オルト |
|-------|----------------------|--------------|--------|-------------------|
| 12 | Ce(OTf) ₃ | 132 | 12 | 9/91 |
| 13 | Yb(OTf) ₃ | 133 | 33 | 7/93 |
| 14 | Sc(OTf) ₃ | 136 | 35 | 8/92 |
| 15 | Sn(OTf) ₄ | 139 | 44 | 10/90 |
| 16 | Bi(OTf) ₃ | 143 | 64 | 9/91 |

実施例 17 ~ 21

実施例 1 ~ 11 の操作法に従うが、但し、アシル化剤の種類および照射条件を変える。

2つの反応物のモル比が、下記表に示されており、合計反応容量が5mlになるようなモル比である。

種々の間隔において観察される最大温度を、赤外温度計によって測定する。

芳香族ケトンの収率を、少量反応物に対して示す。パラ異性体は、オルト異性体に対して主異性体(96~99%)である。

表 III

| 実施例番号 | モル比 アニソール： アシル化剤 | 触媒の種類 | アニソール に対する触 媒のモル% | アシル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度； 照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
| 17 | 1:1 | FeCl_3 | 5 | 塩化イソブタノイル | 60W; 87°C; 8x15秒; 45秒 | 77 |
| 18 | 1:2 | FeCl_3 | 10 | 塩化アセチル | 60W; 93°C; 16x15秒; 45秒 | 68 |
| 19 | 1:2 | Fe_3O_4 | 3 | 塩化アセチル | 60W; 84°C; 32x15秒; 45秒 | 40 |
| 20 | 1:2 | Fe_3O_4 | 3 | 臭化アセチル | 60W; 87°C; 32x15秒; 45秒 | 37 |
| 21 | 1:2 | FeCl_3 | 10 | 無水酢酸 | 300W; 158°C; 16x15秒; 45秒 | 90 |

* 2連続照射の間隔

実施例 22~30

冷却剤およびCICI₂管を有するフラスコに、下記のものを装填する：

- 3.68g (40ミリモル) トルエン、
- 1.40g (10ミリモル) 塩化ベンゾイル、
- 塩化ベンゾイルに対してxモル%の、下記表にその種類が記載されている

触媒。

照射条件を表IVに示す。

これらの実施例において、観察される最大温度を熱電対によって測定する。

実施例1と同様に処理した後、有機生成物をGC、GC/MS

およびNMRで分析する。

メチルベンゾフェノンの収率を、塩化ベンゾイルとの関係において示す。パラ異性体は、オルト異性体（8～16％）およびメタ異性体（0～5％）に対して、主異性体（81～91％）である。

表 I V

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤に対する触媒のモル% | 条件： 電力；最大温度；照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|--------|
| 22 | FeCl_3 | 10 | 120W; 118°C 1分；連続照射 | 36 |
| 23 | FeCl_3 | 5 | 300W; 121°C 15x20秒；1分40秒 | 90 |
| 24 | GaCl_3 | 10 | 120W; 116°C 1分；連続照射 | 29 |
| 25 | GaCl_3 | 10 | 120W; 125°C 10x1分；1分 | 50 |
| 26 | AlCl_3 | 10 | 120W; 117°C 1分；連続照射 | 8 |
| 27 | AlCl_3 | 10 | 300W; 119°C 15x20秒；40秒 | 12 |
| 28 | AlCl_3 | 40 | 300W; 122°C 15x20秒；40秒 | 43 |
| 29 | ZrCl_4 | 10 | 120W; 111°C 1分；連続照射 | 11 |
| 30 | ZrCl_4 | 10 | 120W; 117°C 10x1分；30秒 | 21 |

* 2 連続照射の間隔

実施例 3 1

反応容量を変え（実施例 1 7 ～ 2 1 に関しては 5 m l）、トルエンと塩化ベンゾイルのモル比（4：1）は維持して、実施例 2 2 ～ 3 0 の操作法に従う。

得られた結果を以下の通りである：

表 V

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤に対する触媒のモル% | 条件： 電力；最大温度；照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|--------|
| 31 | Fe_3O_4 | 10 | 300W; 93°C 18x20 秒；40 秒 | 46 |

2 連続照射の間隔

実施例 32 ~ 35

これらの実施例において、マイクロ波場下のアシル化反応の活性を、ベンゼンのような不活性芳香族基質において示す。

冷却剤および CaCl_2 管を有するフラスコに、下記のことを装填する：

- 40 ミリモルのベンゼン、
- 10 ミリモルのアシル化剤、
- アシル化剤に対して x モル% の、下記表 VI にその種類が記載されている触媒。

反応混合物を、マイクロ波場下に、表に記載される時間にわたって加熱する。

実施例 1 と同様に処理し（抽出溶媒 CH_2Cl_2 ）、ベンゼンを除去して、有機生成物を GC、GC/MS および NMR で分析する。

芳香族ケトンの収率を、単離した生成物に関して表し、少量反応物（ RCOC 1）との関係において示す。

実施例 33 の場合は、ベンゼンと塩化ベンゾイルのモル比は 2 : 1 に過ぎない。

表 V I

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤に対する触媒のモル% | アシル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|--------|
| 32 | GaCl_3 | 10 | 塩化ベンゾイル | 120W; 96°C 10x1 分；1 分 | 17 |
| 33 | FeCl_3 | 8 | 塩化ベンゾイル | 300W; 135°C 25x15 秒；45 秒 | 61 |
| 34 | FeCl_3 | 8 | 4-ニトロベンゾ イルクロリド | 300W; 109°C 4x1 分；1 分+10x30 秒；30 秒+12x15 秒； 45 秒 | 75 |
| 35 | FeCl_3 | 5 | 2-クロロベンゾ イルクロリド | 300W; 127°C 3x1 分；1 分+10x30 秒；30 秒+12x15 秒； 45 秒 | 83 |

2 連続照射の間隔

実施例 34 および 35 においては、3つの連続照射シーケンスが行われた。

実施例 36 ~ 38

これらの実施例において、マイクロ波場下のアシル化反応の活性を、クロロベンゼンのような不活性芳香族基質において示す。

実施例 32 ~ 35 の条件を再現する。

芳香族基質は、全実施例においてクロロベンゼンであり、アシル化剤に対するモル比は、実施例 36 および 37 に関しては 1 : 1 であり、実施例 38 に関しては 2 : 1 である。

得られる芳香族ケトンのパラ異性体は、オルト異性体に対して主異性体（94 ~ 99 %）である。

表 V I I

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤に対する触媒のモル% | アシル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------------------------------------|--------|
| 36 | FeCl_3 | 10 | 塩化ベンゾイル | 300W; 246°C 15x30 秒；30 秒 | 62 |
| 37 | FeCl_3 | 5 | 4-ニトロベンゾイルクロリド | 300W; 198°C 1x3 分；1 分+8x30 秒； 30 秒+12x15 秒；45 秒 | 80 |
| 38 | FeCl_3 | 5 | 2-クロロベンゾイルクロリド | 300W; 176°C 1x5 分；1 分+3x1 分； 1 分+10x30 秒；30 秒 | 85 |

・ 2 連続照射の間隔

実施例 37 および 38 においては、3 つの連続照射シーケンスが行われた。

実施例 39 ~ 41

これらの実施例において、不活性芳香族基質の種類を変える。

実施例 32 ~ 35 の条件を再現する。

芳香族基質は、全実施例においてフルオロベンゼンである。

得られる芳香族ケトンのパラ異性体は、オルト異性体に対して主異性体（95 ~ 100 %）である。

表 V I I I

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤 に対する触 媒のモル% | アシル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照 射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-----------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 39 | FeCl_3 | 10 | 塩化ベンゾイル | 300W;185°C 1x1 分；1 分+2x30 秒；30 秒+19x15 秒； 45 秒 | 57 |
| 40 | FeCl_3 | 10 | 4-ニトロベンゾ イルクロリド | 300W;90°C 1x3 分；1 分+2x2 分；1 分+5x1 分；1 分+12x30 秒；30 秒 | 54 |
| 41 | FeCl_3 | 10 | 2-クロロベンゾ イルクロリド | 300W;118°C 1x1.5 分；1 分+4x30 分；1 分+22x15 秒； 1 分 | 85 |

2 連続照射の間隔

実施例 39～41 において、3～4 つの連続照射シーケンスが行われた。

実施例 42～44

これらの実施例においては、マイクロ波場における、1, 3-ジクロロベンゼンのような高不活性芳香族基質に関するアシル化反応の活性を示す。

冷却剤および CaCl_2 管を有するフラスコに、下記のことを装填する：

- 20 ミリモルの 1, 3-ジクロロベンゼン、
- 10 ミリモルのアシル化剤、
- アシル化剤に対して x モル% の、下記表 I X にその種類が記載される触媒

次に、実施例 32～35 の条件を再現する。

実施例 44 の場合は、有機相を、Silicagel Merck 60 カラム上でのクロマトグラフィーによって分析する。ペンタンで溶離して、1, 3-ジクロロベンゼンを抽出し、予期されるケトンをペンタン／エーテル（98：2）の混合物で溶離する。

表 I X

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤 に対する触 媒のモル% | アシル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照 射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-----------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 42 | FeCl_3 | 10 | 塩化ベンゾイル | 300W; 191°C 1x2 分；1 分+13x1 分；1 分 | 40 |
| 43 | FeCl_3 | 10 | 4-ニトロベンゾ イルクロリド | 300W; 194°C 1x4 分；1 分+4x1 分；1 分+4x30 秒；1 分 | 59 |
| 44 | FeCl_3 | 10 | 2-クロロベンゾ イルクロリド | 300W; 218°C 1x4 分；1 分+1x2 分；1 分+3x1 分；1 分+6x30 秒；1 分 | 65 |

2 連続照射の間隔

実施例 4 2 ~ 4 4 において、2 ~ 4 つの連続照射シーケンスが行われた。

実施例 4 5 および 4 6

これらの実施例においては、使用される芳香族基質の種類を変える。

冷却剤および CaCl_2 管を有するフラスコに、下記のものを装填する：

- 20 ミリモルのフェノール（4-フルオロフェノールに関しては 10 ミリ
モル）、

- 10 ミリモルの塩化ベンゾイル、

- 塩化ベンゾイルに対して x モル% の、下記表 X にその種類が記載されてい
る触媒。

次に、実施例 3 2 ~ 3 5 の条件を再現する。

生成されるエステルの収率を、単離した生成物に関して表す。

フェノールの場合は、水性相を 10 % HCl 溶液で処理し、エーテルで抽出し、有機相を分離して、フリース転位生成物（2-ヒドロキシベンゾフェノン：収率 7 %）を単離する。

表 X

| 実施例番号 | 芳香族基質の種類 | 触媒の種類 | アシル化剤に対する触媒のモル% | 条件： 電力；最大温度；照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|-------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|--------|
| 45 | フェノール | FeCl_3 | 10 | 150W; 222°C 1 x 1 分；1 分-20x30 秒；1 分 | 47 |
| 46 | 4-フルオロフェノール | FeCl_3 | 10 | 150W; 161°C 2x1 分；1 分-18x30 秒；1 分 | 91 |

2 連続照射の間隔

実施例 45 および 46 において、2 つの連続照射シーケンスが行われた。

実施例 47 ~ 49

これらの実施例においては、マイクロ波場における 2 - メト

キシナフタレンのアセチル化を示す。

冷却剤および CaCl_2 管を有するフラスコに、下記のを装填する：

- 1. 58 g (1.0 ミリモル) の 2 - メトキシナフタレン、
- 4.08 g (40 ミリモル) の無水酢酸、
- 2 - メトキシナフタレンに対して x モル% の、下記表 X I にその種類が記載されている触媒。

マイクロ波照射条件も表に示す。最大温度を、熱電対によって測定する。

冷却後、反応マスを、1.0 % ソーダ溶液で加水分解する。有機相をジクロロメタンで抽出し、水性相から分離し、硫酸ナトリウムで乾燥し、次に、溶媒を蒸発させる。

次に、有機生成物をペンタンで 3 回、エーテルで 1 回、抽出する。有機相を合わせ、濃縮する。

芳香族ケトンの収率を、GC によって計算する。

得られる 2 つの異性体のパーセンテージは、S. Pivsa-Artら、J. Chem. Soc. Perkin Trans 1、(1994)、第 1703 頁によって製造される 2 つの生成物の純粋試料での同定後に、1 - アセチル - 2 -

メトキシナフタ

レンが95%、2-アセチル-6-メトキシナフタレンが5%である。

得られた結果を下記に示す。

表 X I

| 実施例番号 | 触媒の種類 | 2-メトキシナフタレンに対する触媒のモル% | 条件： 電力；最大温度； 照射時間； Δt^* | 収率 (%) |
|-------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-----------|
| 47 | $AlCl_3$ | 10 | 300W; 148°C 2x1分；30秒+4x30 秒；30秒 | 4 |
| 48 | $InCl_3$ | 10 | 120W; 141°C 10x1分；30秒 | 56 |
| 49 | $FeCl_3$ | 10 | 120W; 155°C 6x1分；30秒 | 69 |

・2連続照射の間隔

・実施例47においては、2つの連続照射が行われた。

実施例50～62

これらの実施例においては、マイクロ波場における2-メトキシナフタレンのベンゾイル化を示す。

これらの実施例に関しては1.40g（10ミリモル）の塩化ベンゾイルを導入して、実施例47～49と同様の操作法に従う。

実施例50においては、有機相を、Silicagel

Merck 60カラム上でのクロマトグラフィーによって分析する。ペンタン／塩化メチレン（50／50）の混合物で溶離して、初めに、1-ベンゾイル-2-メトキシナフタレン（1）、次に、2-ベンゾイル-6-メトキシナフタレン（2）を抽出する。

異性体（1）および（2）を、S. Pivsa-Artら、J. Chem. Soc. Perkin Trans 1、（1994）、第1703頁に従って製造される純粋試料を用いて、GC／MSおよびNMRで同定する。

実施例 51 および 52 の場合は、収率を、GC によって計算し、少量反応物との関係において示す。

表 X I I

| 実施例番号 | 触媒の種類 | アシル化剤 に対する触 媒のモル% | 条件： 電力；最大温度；照射 時間； Δt^* | 収率 (%) | %異性体 |
|-------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------|-------|
| 50 | FeCl_3 | 5 | 300W; 308°C 3分 | 63 | 24/76 |
| 51 | InCl_3 | 5 | 300W; 330°C 3分 | 33 | 13/87 |
| 52 | AlCl_3 | 10 | 300W; 306°C 3分 | 34 | 33/67 |

・ 2 連続照射の間隔

実施例 53 ~ 55

これらの実施例においては、マイクロ波エネルギーを吸収しないことが既知の、アルカン型の溶媒においてアシル化反応を行うことが可能であることが示される。

実施例 53

アニソールのベンゾイル化が、ノナン（沸点 151°C）中で行われる。

冷却剤および CaCl_2 管を有するフラスコに、下記のをを装填する：

- 10 ミリモルのアニソール、
- 10 ミリモルの塩化ベンゾイル、
- 10 モル%（1 ミリモル）の FeCl_3 、
- 40 ミリモルのノナン。

実施例 1 ~ 11（表 I）に記載されるマイクロ波照射条件（300W；1分）および反応後の処理を使用する。

照射後の最終温度は 142°C である。

メトキシベンゾフェノンの収率は、53%（バラ／オルト = 94／6）である

実施例 5 4

アニソールのベンゾイル化を、前記（実施例 5 3）と同じ条件下に、ウンデカン（沸点 196℃）中で行う。

照射後の最終温度は 169℃である。

メトキシベンゾフェノンの収率は、83%（パラ／オルト＝96／4）である。

実施例 5 5

トルエンのベンゾイル化を、ウンデカン中で行う。

冷却剤および CaCl₂ 管を有するフラスコに、下記のことを装填する：

- 10 ミリモルのトルエン、
- 10 ミリモルの塩化ベンゾイル、
- 10 モル%（1 ミリモル）の FeCl₃、
- 40 ミリモルのウンデカン。

マイクロ波照射条件（300 W；1 分）および反応後の処理は、実施例 5 3 および 5 4 と同様である。

照射後の最終温度は 150℃である。

メチルベンゾフェノンの収率は、24%（パラ／オルト／メタ＝82／14／4）である。

実施例 5 6 および 5 7

これらの実施例においては、特に活性ではないか、または不活性であり、従って、溶媒として作用する芳香族の存在において、活性芳香族（アニソール）におけるアシル化反応を行うことができることを示す。

実施例 5 6

アニソールのベンゾイル化を、トルエン中で行う。

冷却剤および CaCl₂ 管を有するフラスコに、下記のことを装填する：

- 20 ミリモルのアニソール、
- 20 ミリモルのトルエン、
- 10 ミリモルの塩化ベンゾイル、

— 1ミリモルの FeCl_3 。

実施例53および54に記載される、マイクロ波照射条件 (300W ; 1分) および反応後の処理を使用する。

照射後の最終温度は128℃である。

メトキシベンゾフェノン (パラ/オルト = 94/6) の収率は、塩化ベンゾイルに関して90%である。

実施例57

アニソールのベンゾイル化を、*o*-ジクロロベンゼン中で行う。

冷却剤および CaCl_2 管を有するフラスコに、下記のを装填する：

- 20ミリモルのアニソール、
- 20ミリモルの *o*-ジクロロベンゼン、
- 10ミリモルの塩化ベンゾイル、
- 1ミリモルの FeCl_3 。

実施例55に記載される、マイクロ波照射条件 (300W ; 1分) および反応後の処理を使用する。

照射後の最終温度は158℃である。

メトキシベンゾフェノン (パラ/オルト = 95/5) の収率は、塩化ベンゾイルに関して93%である。

下記実施例58～70においては、種々の芳香族化合物のスルホニル化反応が、本発明の方法によって行われる。

収率は、下記定義によって得られる：

$$\text{収率} = \frac{\text{生成される芳香族スルホンのモル数}}{\text{導入されるスルホニル化剤のモル数}}$$

実施例58

冷却剤および CaCl_2 管を有する石英フラスコに、下記のを装填する：

- 3.69g (40ミリモル) のトルエン、
- 3.53g (20ミリモル) の塩化ベンゼンスルホニル、

— 162 mg (1ミリモル)、即ち、塩化ベンゼンスルホンに対して5モル%の、無水塩化第二鉄。

S402ソフトウェアを使用して、装置のために110℃の最大規準温度を組み込む。

反応混合物を、マイクロ波照射下に5分間加熱する。

冷却後、反応マスを10重量%の水酸化ナトリウム溶液で加水分解する。

有機相をジクロロメタンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に濃縮する(過剰ジクロロメタンおよびトルエンの除去)。

得られる固相を、ペンタンで洗浄し、減圧下に周囲温度で処理する。

単離されるメチルジフェニルスルホンの収率は、少量反応物(PhSO₂Cl)に関して98%である。

異性体をCGによって計算する：オルト/メタ/パラ：38/9/53。

CG/MS [m/z (20%より大きい相対強度ピーク)]。

— 2-メチルジフェニルスルホン：232 (M⁺, 31)、214 (53)、166 (94)、137 (43)、91 (48)、77 (100)、65 (89)；

— 3-メチルジフェニルスルホン：232 (M⁺, 42)、139 (51)、125 (100)、91 (37)、77 (49)、65 (48)；

— 4-メチルジフェニルスルホン：232 (M⁺, 68)、139 (96)、125 (71)、107 (100)、91 (56)、79 (26)、77 (84)、65 (60)。

NMR (¹H, CDCl₃) : δ 2.36 (シングレット, パラ-Me)、2.42 (シングレット, オルト-Me)、7.10~8.30 (芳香族プロトンのマス)。

実施例 59~64

これらの実施例においては、実施例58の操作法を使用する。

照射は、表XIIIに示される最大温度において行う。

実施例62においては、p-クロロジフェニルスルホンが生成される(5%)

表 X I I I

| 実施例番号 | 触媒の性質 | スルホニル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間 | 収率 (%) および異性体比 |
|-------|----------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 59 | ベンゼン | 塩化ベンゼンスルホニル | 100W; 78°C 20 分 | 39 |
| 60 | フルオロベンゼン | 塩化ベンゼンスルホニル | 100W; 105°C 20 分 | 73 o/m/p=2/0/98 |
| 61 | クロロベンゼン | p-クロロベンゼンスルホニルクロリド | 100W; 144°C 20 分 | 95 o/m/p=7/0/97 |
| 62 | ヨードベンゼン | p-クロロベンゼンスルホニルクロリド | 120W; 180°C 20 分 | 72 o/m/p=3/0/97 |
| 63 | トルエン | 塩化トシル | 120W; 110°C 5 分 | 85 o/m/p=6/3/91 |
| 64 | トルエン | p-トルエンスルホン酸無水物 | 120W; 110°C 10 分 | 76 o/m/p=5/2/93 |

実施例 6 5

冷却剤および CaCl_2 管を有する石英フラスコに、下記のことを装填する：

- 4. 50 g (40 ミリモル) のクロロベンゼン、
- 3. 53 g (20 ミリモル) の塩化ベンゼンスルホニル、
- 162 mg (1 ミリモル)、即ち、塩化ベンゼンスルホニルに対して 5 モル % の、無水塩化第二鉄。

マイクロ波照射は、300 W の入射電力で 4 分間にわたって連続的に行われる。

反応媒体が到達する温度は 202 °C である。

反応媒体を、実施例 58 と同様に処理する。

クロロジフェニルスルホンの収率は、塩化ベンゼンスルホニルに関して 74 % である。

異性体は、CG によって計算される。

オルト／パラ比は、2／98である。

融点は95℃である。

CG/MS [4-クロロジフェニルスルホンのm/z(%) : 252 (M⁺, 23)、159 (40)、125 (100)、111 (21)、97 (24)、77 (71)、75 (34)。

表 X I V

| 実施例番号 | 芳香族化合物の種類 | スルホニル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間 | 収率(%)および異性体比 |
|-------|-----------|-------------|---------------------|--------------------|
| 65 | クロロベンゼン | 塩化ベンゼンスルホニル | 300W; 202℃ 4分 | 74 o/m/p=2/0/98 |

実施例 6 6 ～ 6 8

実施例 6 5 の操作法を再現する。

マイクロ波照射を、指定されている電力において継続する。

実施例 6 7 においては、5%のジフェニルスルホンが生成される。

表 X V

| 実施例番号 | 芳香族化合物の種類 | スルホニル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間 | 収率(%)および異性体比 |
|-------|-----------|----------------|---------------------|---------------------|
| 66 | アニソール | 塩化ベンゼンスルホニル | 300W; 248℃ 1分 | 91 o/m/p=45/0/55 |
| 67 | ヨードベンゼン | 塩化ベンゼンスルホニル | 300W; 197℃ 2分 | 90 |
| 68 | ヨードベンゼン | p-クロロベンゼンスルホニル | 300W; 220℃ 4分 | 82 o/m/p=1/0/99 |

実施例 6 9

反応を実施例 6 5 と同様に行うが、但し、逐次照射を、45秒間の非照射時間において15秒間を6回で行う。

表 X V I

| 実施例番号 | 芳香族化合物の種類 | スルホニル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間 | 収率 (%) および異性体比 |
|-------|-----------|-------------|--------------------------|----------------|
| 69 | ベンゼン | 塩化ベンゼンスルホニル | 300W;160°C 6分x15秒;45秒 | 88 |

実施例 7 0

反応を実施例 6 5 と同様に行うが、但し、アニソールおよび塩化ジメチルスルファモイルを使用する。

表 X V I

| 実施例番号 | 芳香族化合物の種類 | スルホニル化剤の種類 | 条件： 電力；最大温度；照射時間 | 収率 (%) および異性体比 |
|-------|-----------|---------------|---------------------|---------------------|
| 70 | アニソール | 塩化ジメチルスルファモイル | 300W;270°C 1分 | 60 o/m/p=42/2/56 |

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 98/00497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C45/46 C07C315/00 C07B41/06 C07B45/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | FR 2 722 781 A (INST NATIONAL POLYTECH INPT ; UNIV P SABATIER TOULOUSE III (FR)) 26 January 1996 see claims | 1 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 24, 11 June 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 220059, BAILEY N T ET AL: "The use of microwave heating in the acetylation of coals" XP002045937 see abstract & FUEL (FUELAC, 00162361); 90; VOL. 69 (4); PP. 533-4, UNIV. BIRMINGHAM; SCH. CHEM. ENG.; BIRMINGHAM; B15 2TT; UK (GB). | 1 |

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1998

Date of mailing of the international search report

16/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonneville, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/FR 98/00497

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 462 (C-1243), 29 August 1994 & JP 06 145200 A (MARUHA CORP), 24 May 1994, see abstract | 1 |
| A | EL'TSOV A V ET AL: "Sulfonation and desulfonation of naphthalene under conditions of microwave activation" RUSS. J. GEN. CHEM. (RJCCEK, 10703632); 97; VOL. 67 (2); PP. 295-299, ST. PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY; ST. PETERSBURG; RUSSIA (RU), XP002070105 see page 298 - page 299 | 1 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 9, 1 September 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 121537, BRYKOV A S ET AL: "Sulfonation of aromatic amines during microwave heating" XP002070105 see abstract & ZH. PRIKL. KHIM. (S.-PETERBURG) (ZPKHAB, 00444618); 97; VOL. 70 (3); PP. 514-516, ST. PETERBURG. TEKHNOL. INST.; ST. PETERSBURG; RUSSIA (RU), | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00497

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2722781 A | 26-01-1996 | NONE | |

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | テ-マ-ド (参考) |
|------------------|------|----------------|------------|
| C 0 7 C 317/14 | | C 0 7 C 317/14 | |
| 317/22 | | 317/22 | |
| // C 0 7 B 61/00 | | C 0 7 B 61/00 | D |

3 0 0

3 0 0

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, M W, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, I L, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, S D, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 ラボルトリ, アンドレ
フランス国、エフー31450・ボンベルテユ
ザ、シユマン・ドウ・ラ・ペーヌ (番地なし)

(72) 発明者 ラボルト, クリスチヤン
フランス国、エフー32170・ミーラン、オー
ゾサ (番地なし)

(72) 発明者 マルキ, ジュリアン
フランス国、エフー65300・ランヌムザン、
リュ・ドユ・8・メ・1945、217